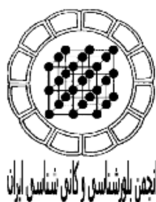
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارهٔ دوم، تابستان ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۳۹۳ تا ۴۰۴



تهیه نانوساختارهای چند فروئیک $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ به روش سل- ژل و بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن‌ها

سید ابراهیم موسوی قهفرخی*، مریم عادل

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۱۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱۰/۲۵)

چکیده: در این پژوهش، فریت‌بیسموت ($BiFeO_3$) آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مس ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰ =y به‌روش سل-ژل در دمای ۶۵۰°C و زمان ۶۰ دقیقه تهیه شد. با روش‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX)، ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها بررسی گردید. بررسی نشان داد که با افزودن Cu درصد فاز فریت‌بیسموت کم و فازهای ثانویه چون Bi_2O_3 ، Bi_2CuO_4 و $Bi_2Fe_4O_9$، بیشتر شده است. ویژگی‌های ساختاری و دی‌الکتریکی نمونه‌ها با مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و LCRسنج بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزودن Cu به نمونه‌ها، ویژگی مغناطیسی آن‌ها بهبود یافته است. ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهومی نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار طبیعی دی‌الکتریک در فریت بیسموت است.

واژه‌های کلیدی: *فریت‌بیسموت آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ ؛ ویژگی‌های ساختاری؛ ویژگی‌های مغناطیسی؛ ویژگی‌های دی‌الکتریکی.*

مقدمه

در دنیای امروزه، علم مواد بسیار مورد توجه است و پژوهشگران بر این باورند که ویژگی‌های مواد، به ویژه ویژگی که باعث کاربردی شدن آن‌ها می‌شود، به شدت به ریختار، ریزساختارها و میزان بلوری شدن مواد وابسته است. تلاش بشر برای رسیدن به ماده‌ای که بتواند چند ویژگی‌های فیزیکی را دارا باشد، منجر به پدید آمدن مواد چندفروئی و مغناطوالکتریک شد. به تازگی، کوچک‌سازی دستگاه‌ها منجر به توجه بیش‌تر به ترکیب ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی در یک ماده شده است. البته به طور نظری، بین ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی ارتباط پایداری برقرار است [۱]. مواد چندفروئی موادی دارای دست کم دو نظم از نظم‌های فروئیک (فرومغناطیس، فروالکتریک، فروکشسانی و فروترویدی) به‌طور هم‌زمان هستند. این امر باعث می‌شود تا این نظم‌ها در کنار هم عیوب را هم‌پوشی کنند و در نتیجه اهمیت فناوری بالایی دارند [۲]. برای مثال، حضور هم-زمان دو نظم فروالکتریک و فرومغناطیس در یک فاز چهار نوع حالت ترکیبی مختلف از مغناطش و قطبش به‌وجود آورده و یک حافظه چهار حالتی فراهم می‌کند که می‌تواند چگالی ذخیره داده‌ها را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. مهم‌تر از ذخیره داده‌ها، مغناطوالکتریک یک جفت‌شدگی قوی و خطی میان نظم‌های فروالکتریکی و فرومغناطیسی ایجاد می‌کند. چنین حافظه‌هایی می‌توانند مزیت‌های حافظه‌های فرومغناطیسی و فروالکتریکی را با هم داشته باشند. در بین مواد چندفروئی، فریت‌بیسموت تنها ماده‌ای است که نظم فروالکتریکی را با دمای کوری T_C = ۱۱۰۳ K و نظم پادفرومغناطیسی را با دمای نیل T_N = ۶۴۳ K در دمای اتاق دارا بوده و هم‌چنین دارای ساختار پرووسکایت (ABO_3) و لوزی‌رخ، با گروه فضایی R3c است. این ویژگی‌ها باعث اهمیت

*نویسنده مسئول، تلفن-نمابر: ۰۶۱۳۳۳۳۱۰۴۰، پست الکترونیکی: musavi_ebrahim@yahoo.co.uk

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.2.13.6]

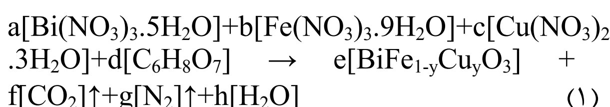
[DOI: 10.61186/ijcm.31.2.393]

ویژه فریت‌بیسموت شده‌اند [۳]. پژوهش‌های جدی پیرامون مواد چندفروئی از سال ۱۹۵۹ آغاز شد. در این سال لاندائو و لیفشیتز، امکان جفت‌شدگی درجه‌های آزادی الکتریکی و مغناطیسی در برخی از مواد را پیش‌بینی کردند [۴]. در سال ۱۹۹۰ اشمید و کوبل، ساختار فریت‌بیسموت با پرتوی ایکس بررسی نمودند که اشمید در سال ۱۹۹۴ برای نخستین بار واژه چندفروئی را برای بعضی از این مواد به‌کار برد [۵]. همه پژوهش‌ها تا این سال‌ها بیشتر پیرامون مواد کپه‌ای چندفروئی صورت گرفته بود زیرا این نمونه‌ها به‌ویژه فریت‌بیسموت به‌دلیل ضعیف بودن ویژگی‌های مغناطیسی و الکتریکی، تا مدتی به‌فراموشی سپرده شده بودند [۶]، تا اینکه با تحول جهانی فناوری نانو، ویژگی‌ها و کاربردهای جدیدی برای فریت‌بیسموت شناخته شد. در سال ۲۰۰۳، رامش و همکارانش با پژوهش‌هایی که بر لایه‌های نازک فریت‌بیسموت انجام دادند توانستند ویژگی‌های مغناطیسی و قطبش‌پذیری آن را نسبت به نمونه کپه‌ای بهبود بخشند [۷]. امروزه، کاربرد فریت‌بیسموت در حسگرهای گازی نیمرسانا، حافظه‌های دیجیتالی و حسگرهای الکترونیکی و غیره توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده است. فریت بیسموت($BiFeO_3$) که اغلب در علم مواد BFO نامیده می‌شود، یک ترکیب شیمیایی با ساختار پرووسکایت لوزی‌رخ واپیچیده، با گروه فضایی R_3c است. این ماده یک مادهٔ چندفروئی تک‌فاز است که بالاتر از دمای محیط، هر دو ویژگی فروالکتریکی و فرومغناطیسی را دارد [۸]. هر چند در سال‌های اخیر برای بهبود ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی، دی‌الکتریکی، نوری و فوتوکاتالیزوری فریت‌بیسموت از عناصر مختلفی از چون Ba^{2+} و Gd^{3+} [۹]، La– Mg [۱۰]، Mn و Co [۱۱] و Zn-Co [۱۲] و همچنین برای ساخت این ماده از روش‌های مختلفی از جمله، سل-ژل [۱۳]، گرمابی [۱۴] و هم‌رسوبی [۱۵] استفاده شده ولی آلایش فریت بیسموت با مس به روش سل-ژل کمتر بررسی گردیده است. از این‌رو، در این پژوهش نانوذرات فریت‌بیسموت آلاییده با مس به روش سل-ژل تهیه شده و ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی آن بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

برای ساخت نانوذرات فریت‌بیسموت آلاییده با مس-$BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ به روش سل-ژل، از مواد اولیه نیترات بیسموت ۵ آبه $Bi(NO_3)_3.5H_2O$، با خلوص ۹۸/۵ درصد، نیترات آهن ۹ آبه $Fe(NO_3)_3.9H_2O$، با خلوص ۹۸ درصد، نیترات مس ۳ آبه $Cu(NO_3)_2.3H_2O$، با خلوص ۹۹ درصد و اسید سیتریک خشک $C_7H_8O_6$ با خلوص ۹۹ درصد، همه از شرکت چم ـ لب استفاده شد. واکنش شیمیایی موازنه شدهٔ (۱) در رابطهٔ (۲) قرار داده شد تا مقدارهای مورد نیاز تعیین گردد.

$$a[Bi(NO_3)_3.5H_2O]+b[Fe(NO_3)_3.9H_2O]+c[Cu(NO_3)_2.3H_2O]+d[C_6H_8O_7] \rightarrow e[BiFe_{1-y}Cu_yO_3] + f[CO_2]\uparrow+g[N_2]\uparrow+h[H_2O] \quad (۱)$$



(۲) مقدارمادهٔاولیه‌برحسب گرم = ضریب در واکنش شیمیایی × جرم مولی مادهٔ اولیه / ضریب در واکنش شیمیایی × جرم مولی مادهٔ محصول

حروف a، b، c، d، e، f، g و h در رابطه (۱) ضرایب مولی پس از موازنه واکنش با مقادیر مختلف مس ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰ = y، تعیین گردیدند. مواد اولیه برای ساخت ۲ گرم از $BiFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$ در جدول ۱ آورده شده اند. برای ساخت نانوذرات فریت‌بیسموت آلاییده با مس-$BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ به روش سل-ژل، نخست مقادیر لازم از نیترات بیسموت $Bi(NO_3)_3.5H_2O$، نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و نیترات مس ۳ آبه $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ در آب دوبار یون‌زدایی شده ریخته و روی یک هم‌زن مغناطیسی قرار داده شدند تا محلول همگنی بدست آید. پس از ۳۰ دقیقه، به آرامی مقداری اسید سیتریک $C_7H_8O_6$ به آن افزوده شد. سپس برای تنظیم pH=۷، محلول آمونیاک به‌صورت قطره‌ای به محلول اضافه و پس از ۳۰ دقیقه محلول درون حمام آب با دمای ۸۰°C قرار داده شد تا ژل مورد نظر تشکیل گردد. ژل بدست آمده به‌مدت ۴۸ ساعت درون کوره با دمای ۷۰°C قرار داده شد تا کامل خشک شود. ژل خشک آسیا شده و در دمای ۶۵۰°C برای ۶۰ دقیقه پخت گردید [۱۶]. پس از ساخت، با بررسی ویژگی‌های ساختاری، مغناطیسی و دی‌الکتریکی، فریت‌بیسموت آلاییده با مس با y =۰/۲۰ به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. سپس نمونه‌های آلاییده با مس پس از پخت دوباره آسیا شده و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها توسط پراش‌سنج پرتوی ایکس (XRD) فیلیپس طیف‌سنج تبدیل فوریه - فروسرخ (FT-IR) مدل BOMEN/MB102، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3 بررسی شدند. هم‌چنین ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها با دستگاه LCRسنج تعیین گردیدند.

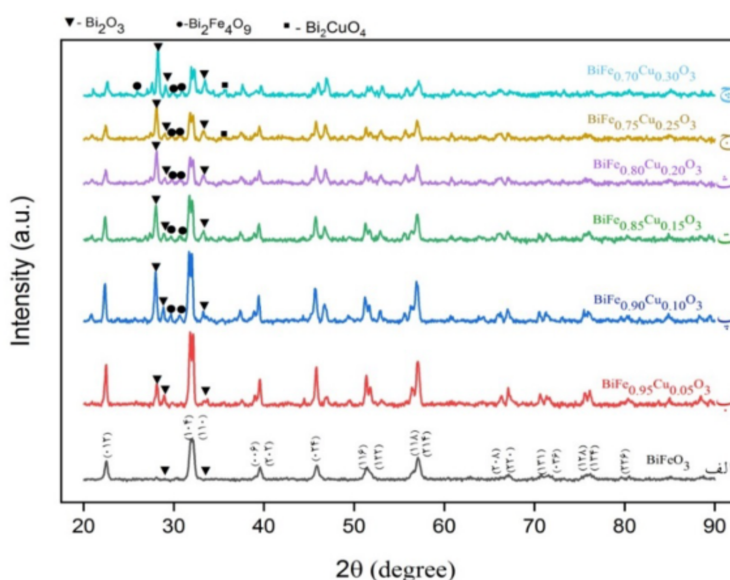
جدول ۱ مقادیر مواد اولیه برای تهیه ۲ گرم $BiFe_{0.8}Cu_{0.2}O_3$.

مادهٔ اولیه	جرم مولی ($\frac{g}{mol}$)	ضریب مولی در واکنش	جرم ماده (g)
نیترات بیسموت ۵ آبه	۴۸۵/۰۷۲	۱۰۰	۳/۰۸۶
نیترات آهن ۹ آبه	۴۰۳/۹۹۷	۸۰	۲/۰۵۶
نیترات مس ۳ آبه	۲۴۱/۶۰۱	۲۰	۰/۳۰۶
اسید سیتریک	۱۹۲/۱۲۴	۱۶۰	۱/۹۵۴

نتایج وبحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات فریت-بیسموت بدون مس و آلاییده با مس با فرمول شیمیایی $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مس ۰٫۳۰و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰= y، دمای پخت $650^\circ C$ و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. طیف‌ها در گستره زاویه‌ای (2θ) ۲۰ تا ۸۰ درجه، با گام‌های ۰/۰۴ درجه تهیه شده‌اند. الگوی هر نمونه با برنامهٔ X'Pert High Score Plus با کارت‌های استاندارد BFO (JCPDS: ۰۱-۰۸۶-۱۵۱۸) و ۰۱-۰۷۱-۲۴۹۴ (JCPDS: ، Bi_2O_3 (JCPDS: ۰۰-۰۱۴-۰۶۹۹)، $Bi_2Fe_4O_9$ (JCPDS : ۷۲-۱۸۳۲) و Bi_2CuO_4 (JCPDS: ۰۰-۰۴۸-۱۸۸۶) مقایسه شدند و با استفاده از رابطه زیر [۱۷] درصد فازهای هر نمونه محاسبه و نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است. در این رابطه، I و A به‌ترتیب شدت قله‌ها و مجموع کل شدت قله‌های پراش فاز در هر نمونه است.

$$\text{درصد فاز} = \frac{\sum I(\text{فاز})}{A} \qquad (۳)$$



شکل۱ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ ، الف) y =۰/۰ ، ب) y=۰/۰۵، پ) y =۰/۱۰، ت) y =۰/۱۵، ث) y =۰/۲۰، ج) y =۰/۲۵ و چ) y= ۰/۳۰.

جدول۲ درصد فاز $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مختلف مس.

ماده	درصد فاز BFO	درصد فاز Bi_2O_3	درصد فاز $Bi_2Fe_4O_9$	درصد فاز Bi_2CuO_4
$BiFeO_3$	۹۵	۵	۰	۰
$BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$	۹۰	۱۰	۰	۰
$BiFe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$	۸۲	۱۵	۳	۰
$BiFe_{0.85}Cu_{0.15}O_3$	۷۸	۱۵	۷	۰
$BiFe_{0.80}Cu_{0.20}O_3$	۷۲	۱۸	۱۰	۰
$BiFe_{0.75}Cu_{0.25}O_3$	۶۵	۲۰	۱۰	۵
$BiFe_{0.70}Cu_{0.30}O_3$	۵۱	۲۳	۱۸	۸

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.2.13.6]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.2.393]

چنان که از شکل ۱ الف دیده می‌شود، در فریت‌بیسموت خالص، قله‌های نزدیک به‌هم (۱۰۴) و (۱۱۰)، (۰۰۶) و (۲۰۲)، (۱۱۶) و (۱۲۲)، (۱۱۸) و (۲۱۴) کاملاً از هم جدا هستند و درصد فاز ثانویه Bi_2O_3 تشکیل شده بسیار ناچیز است. با افزودن Cu، درصد فاز Bi_2O_3 افزایش پیدا کرده، به‌طوری که شدت قلهٔ اصلی فاز فریت‌بیسموت کم و قلهٔ فاز ثانویهٔ Bi_2O_3 افزایش یافته است. در نمونه‌های با درصد بیشتر مس، قله‌های Bi_2CuO_4 و $Bi_2Fe_4O_9$، به تدریج ظاهر می‌شوند؛ هرچه مقدار Cu افزایش یابد، شدت قله‌ها کمتر و پهن‌شدگی آن‌ها بیشتر می‌شود. اندازهٔ متوسط ریزبلورک‌ها (D) با رابطهٔ (۴) (رابطه شرر) [۱۸] و ثابت‌های شبکه (a ,c) و حجم سلول یاخته یکه (V_{cell}) از رابطه‌های (۵) و (۶) [۱۹] محاسبه شده و نتایج در جدول (۳)، آورده شده اند.

$$D = \frac{0.9\lambda}{L\cos\theta} \qquad (۴)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (۵)$$

$$v_{cell} = a^2c\sin120=0.86\ a^2c \qquad (۶)$$

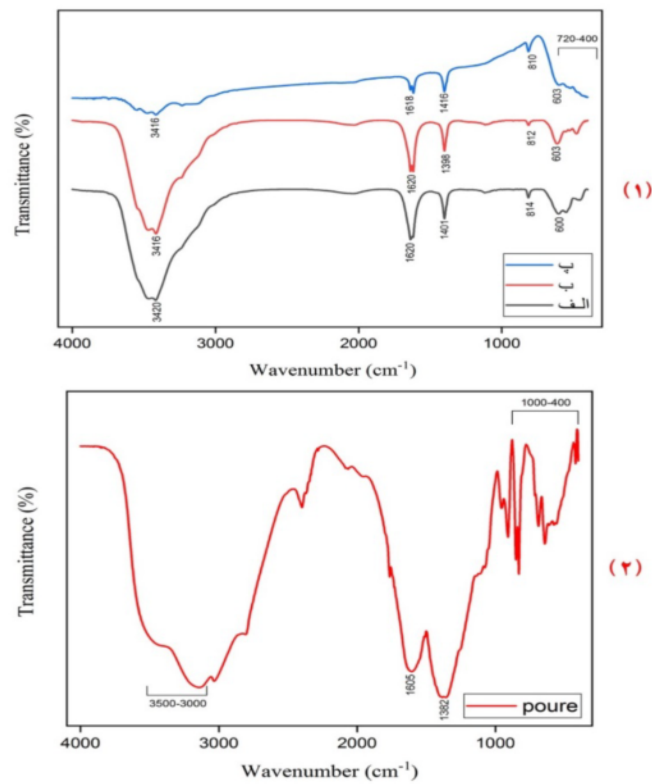
در رابطه (۴) ، λ، L و θ به ترتیب طول موج پرتوی x، پهنای قله در نیم شدت بیشینه و زاویه‌ی براگ و در رابطه (۵)، a ، c ثابت‌های شبکه و (hkl) شاخص‌های میلر هستند. در جدول (۳) دیده می‌شود که متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با آلایش مس، کاهش یافته که این می‌تواند به علت حضور یون مس در مرزدانه‌ها که عاملی برای جلوگیری از رشد آن‌هاست. با جانشانی مس در ساختار فریت‌بیسموت، قله‌های اصلی (۱۰۴) و (۱۱۰) به سمت زوایای کمتر جابه‌جا شده‌اند که تایید می‌کند که ثابت‌های شبکه کمی افزایش یافته‌اند. این امر را می‌توان به بزرگ‌تر بودن شعاع یونی مس (۰٫۶۴nm) در مقایسه با شعاع یونی آهن(۰٫۵۶nm) نسبت داد. تغییرات ایجاد شده در ساختار باعث تغییر زاویهٔ پیوندی O-Fe-O در نمونه‌ها و تغییر ساختار از لوزی‌رخ با گروه فضایی R3c به ساختار شبه‌مکعبی شده است [۱۷-۱۹].

شکل ۲ طیف‌های FT-IR ژل خشک فریت‌بیسموت و نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر ۰٫۳۰ و ۰٫۲۰، ۰٫۱۰ = y با دمای پخت ۶۵۰°C، و زمان پخت ۶۰ دقیقه در گسترهٔ $۴۰۰۰ - ۴۰۰\ cm^{-1}$ را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی ژل خشک در گستره $۱۰۰۰ - ۴۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به اکسید فلزها هستند. نوارهای پیرامون $۱۳۸۴cm^{-1}$ و ۱۶۰۵ به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی NO_3^- و ارتعاش‌های خمشی NH_3 و دره‌های پهن و گسترده حدود ۳۰۰۰ تا $۳۵۰۰cm^{-1}$ از پیوند OH هستند (شکل ۲ الف). با مقایسه ژل خشک و نمونه‌های آلاییده با مس، نتیجه گرفته می‌شود که دره‌های پهن در ناحیهٔ ۳۱۰۰ تا $۳۷۰۰cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی مولکول آب و گستره ۱۶۱۸ تا $۱۶۲۰cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی آب و نشانگر رطوبت در نمونه‌ها هستند. نوارهای جذبی در گستره ۴۰۰ تا $۷۲۰\ cm^{-1}$ مربوط به اکسید فلزها، Bi-O، Fe-O و Cu-O هستند. در شکل ۲ ب با افزایش مقدار Cu، عمق دره‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی Fe-O پیرامون $۴۵۰\ cm^{-1}$ به کمتر شده و به عمق دره‌های حدود $۸۱۴cm^{-1}$ افزوده می‌شود. دره‌های حدود $۸۱۴\ cm^{-1}$ به ارتعاش‌های خمشی و کششی O-Fe-O نسبت داده می‌شوند که از مشخصه‌های گروه‌های FeO_6 در ساختار پرووسکایت هستند. با آلایش مس در فریت‌بیسموت و افزایش آن، برای همه نمونه‌ها نوارهای جذبی وجود دارند که تایید کنندهٔ ساختار پرووسکایت نمونه‌هاست، که با نتایج XRD همخوانی دارد [۱۴، ۱۶].

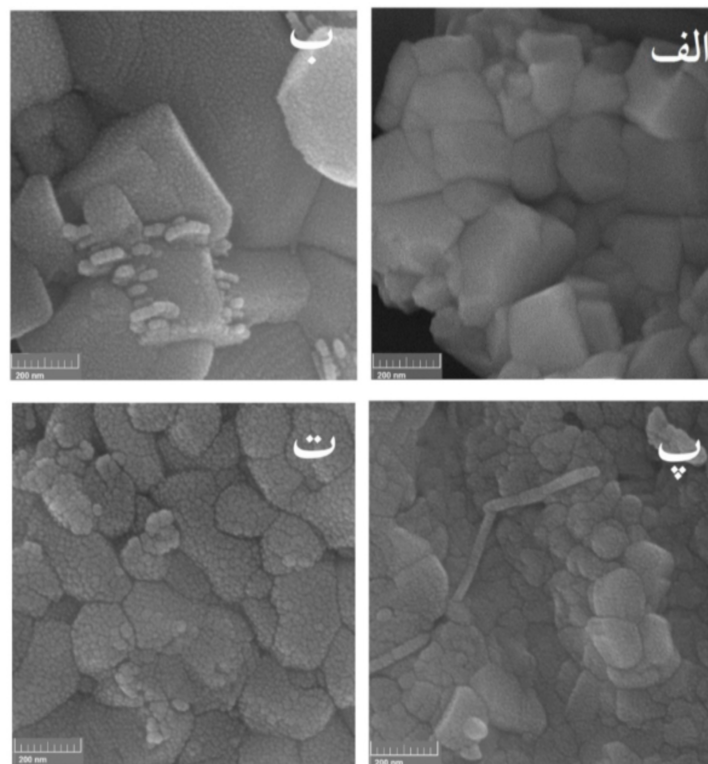
شکل ۳ تصاویر FESEM فریت‌بیسموت بدون آلایش و نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر ۰٫۳۰ و ۰٫۲۰، ۰٫۱۰ = y با دمای پخت ۶۵۰°C و زمان پخت ۶۰ دقیقه، را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات با استفاده از برنامهٔ Digimizer محاسبه و در جدول ۴ آورده شده‌اند. از شکل ۳ دیده می‌شود که ذرات به‌هم چسبیده و توده‌ای شده‌اند که می‌تواند به دلیل ویژگی مغناطیسی آنها باشد [۲۰].

جدول۳ ثابت‌های شبکه، حجم یاخته یکه و اندازه نانوبلورک‌های نانوساختارهای $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مختلف مس.

ماده	a (Å)	c (Å)	V(Å³)	D(nm)
$BiFeO_3$	۵٫۵۸۴۷	۱۳٫۸۷۸۸	۴۳۲٫۸۶۴۱	۵۷
$BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$	۵٫۵۸۴۸	۱۳٫۸۷۸۹	۴۳۲٫۸۸۲۷	۴۲
$BiFe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$	۵٫۵۸۴۹	۱۳٫۸۷۹۱	۴۳۲٫۹۴۱۷	۴۴
$BiFe_{0.85}Cu_{0.15}O_3$	۵٫۵۸۵۱	۱۳٫۸۷۹۳	۴۳۲٫۹۴۱۸	۴۲
$BiFe_{0.80}Cu_{0.20}O_3$	۵٫۵۸۵۳	۱۳٫۸۷۹۵	۴۳۲٫۹۸۵۲	۴۳
$BiFe_{0.75}Cu_{0.25}O_3$	۵٫۵۸۵۷	۱۳٫۸۷۹۷	۴۳۳٫۰۴۷۲	۴۲
$BiFe_{0.70}Cu_{0.30}O_3$	۵٫۵۸۶۰	۱۳٫۸۷۹۹	۴۳۳٫۱۲۰۰	۴۰



شکل ۲ طیف‌های FT-IR (الف) ژل خشک فریت‌بیسموت خالص و ب) نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با y =۰/۱۰ ، y =۰/۲۰ و y=۰/۳۰

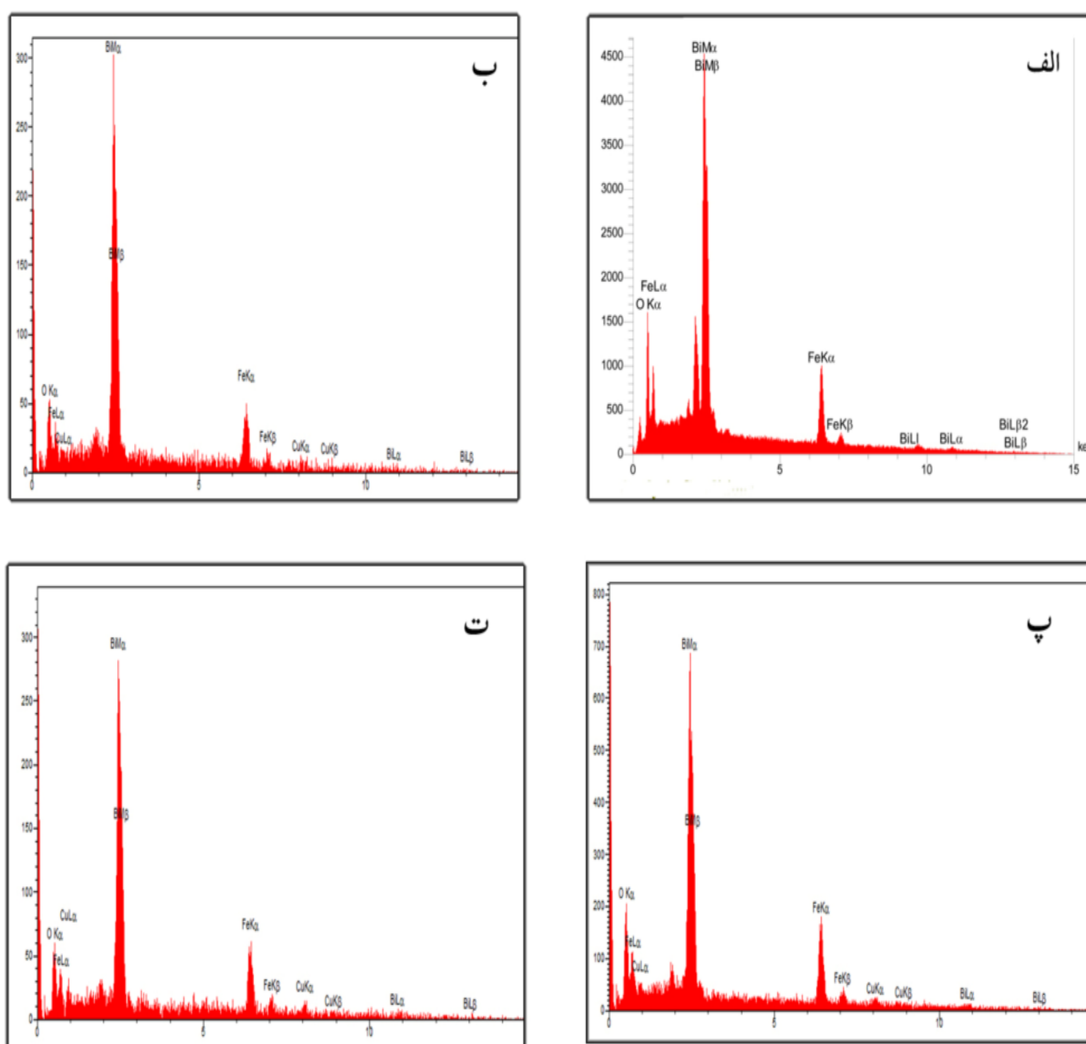


شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با الف) y =۰/۰ ، ب) y =۰/10 ، پ) y =۰/۲۰ و ت) y=۰/۳۰.

جدول ۴ متوسط اندازه ذرات $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مختلف مس.

ماده	متوسط اندازهٔ ذرات (nm)
$BiFeO_3$	۹۸
$BiFe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$	۱۲۰
$BiFe_{0.80}Cu_{0.20}O_3$	۸۲
$BiFe_{0.70}Cu_{0.30}O_3$	۹۱

به‌منظور بررسی کیفی عناصر موجود در نمونه‌ها و بررسی حضور اتم‌های Cu و جانشین شدن آن‌ها در شبکهٔ فریت-بیسموت، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) انجام شد. شکل ۴ طیف‌های EDX فریت‌بیسموت بدون آلایش و نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۰، ۰/۱۰ = y ، دمای پخت ۶۵۰°C، و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. براساس شکل ۴ الف که طیف EDX فریت-بیسموت بدون آلایش را نشان می‌دهد، تنها عناصر Bi، Fe و O در ماده حضور دارند و هیچ قلهٔ عنصر دیگری در آن دیده نشد. در طیف‌های EDX نمونه‌های آلاییده با Cu (شکل‌های ۴ ب تا ت)، حضور قله‌های Cu تاییدکنندهٔ جانشین شدن آن‌ها در شبکهٔ فریت‌بیسموت بوده، که با افزایش مقدار مس، ارتفاع قله اصلی فریت‌بیسوت کاهش یافته و به ارتفاع قلهٔ مس افزوده شده است [۲۱].



شکل ۴ تصاویر EDX نمونه‌های آلاییده شده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با الف) y =۰/۰ ، ب) y =۰/10 ، پ) y =۰/۲۰ و ت) y=۰/۳۰.

شکل ۵ حلقهٔ پسماند مغناطیسی در دمای اتاق فریت-بیسموت آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲، ۰/۱۵، ۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۰ = y، دمای پخت $650^{\circ}C$ و زمان پخت ۶۰ دقیقه را نشان می‌دهد. نتایج مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها در جدول ۵ آورده شده است. دیده می‌شود که با آلایش Cu، ویژگی مغناطیسی از جمله مغناطش اشباع در آن‌ها تقویت شده است و نمونه‌ها در $H = 12000 O_e$ به اشباع رسیده‌اند. با افزودن مقادیر بیشتر Cu، اندازه متوسط نانوذرات کاهش یافته و منجر به سرکوب ساختار اسپین چرخان (مارپیچی) در فریت‌بیسموت شده و از تکمیل شدن دوره تناوب (λ = ۶۲- ۶۴nm) اسپین‌چرخان جلوگیری کرده است و این باعث افزایش مغناطش ماکروسکوپی در نمونه‌ها می‌گردد. از سویی با جانشین شدن مس دوظرفیتی به‌جای آهن سه ظرفیتی، تهیجای اکسیژن ایجاد شده که باعث افزایش زاویه پیوندی O-Fe-O می‌شود که این جانشینی یک اعوجاج ساختاری در نمونه‌ها ایجاد کرده که خود دلیلی برای افزایش ویژگی مغناطیسی است [۲۲-۲۴]. همچنین با افزایش آلایش مس، ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها افزایش یافته است که نسبت به کارهای مشابه بیشتر است [۲۵].

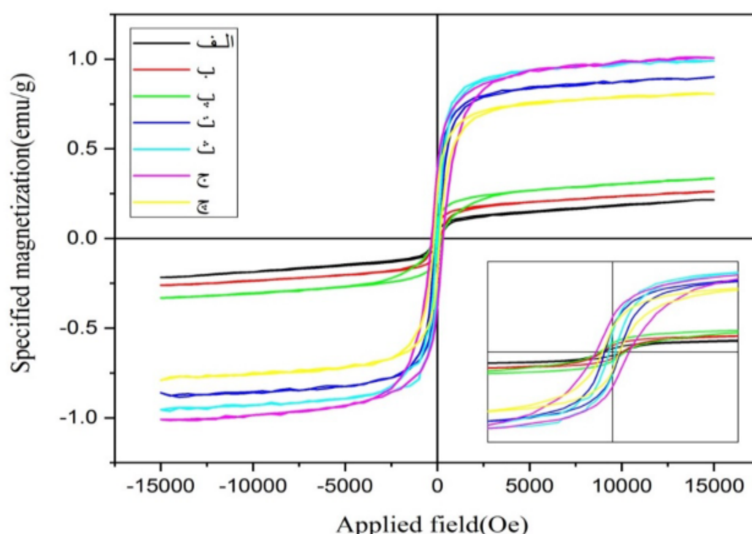
برای بررسی ویژگی‌های دی‌الکتریکی، از نمونه‌ها قرصی ساخته شد که به‌عنوان خازن از آن استفاده گردید و با دستگاه LCRسنج، مقادیر مقاومت الکتریکی (R_p) و ظرفیت (C_p) معادل موازی در دمای اتاق برای فریت‌بیسموت آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰= y، دمای پخت $650^{\circ}C$ و زمان پخت ۶۰ دقیقه در گستره بسامدی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰MHz اندازه‌گیری شد. سپس ویژگی‌های دی‌الکتریکی نمونه‌ها شامل ثابت دی‌الکتریک ($\acute{\varepsilon}$)، اتلاف دی‌الکتریک ($\ddot{\varepsilon}$)، ضریب اتلاف دی‌الکتریک ($tg\delta$) و رسانندگی الکتریکی (σ_{ac}) رابطه (۱۰)، در بسامدهای مختلف با روابط زیر محاسبه شدند [۲۶]

$$\acute{\varepsilon} = \frac{cd}{\varepsilon_o A} \quad (۷)$$

$$\ddot{\varepsilon} = \varepsilon \tan\delta \quad (۸)$$

$$\tan\delta = \frac{1}{2\pi f R_p C_p} \quad (۹)$$

$$\sigma_{ac} = 2\acute{\varepsilon}\varepsilon_o \pi f \tan\delta \quad (۱۰)$$



شکل۵ حلقهٔ پسماند مغناطیسی نمونه‌های آلاییده با مس ($BiFe_{1-y}Cu_yO_3$) الف: (y =۰/۰) ، ب (y =۰/۰۵)، پ (y =۰/۱۰)، ت (y =۰/۱۵)، ث (y= ۰/۲۰)، ج (y = ۰/۲۵) و چ (y = ۰/۳۰).

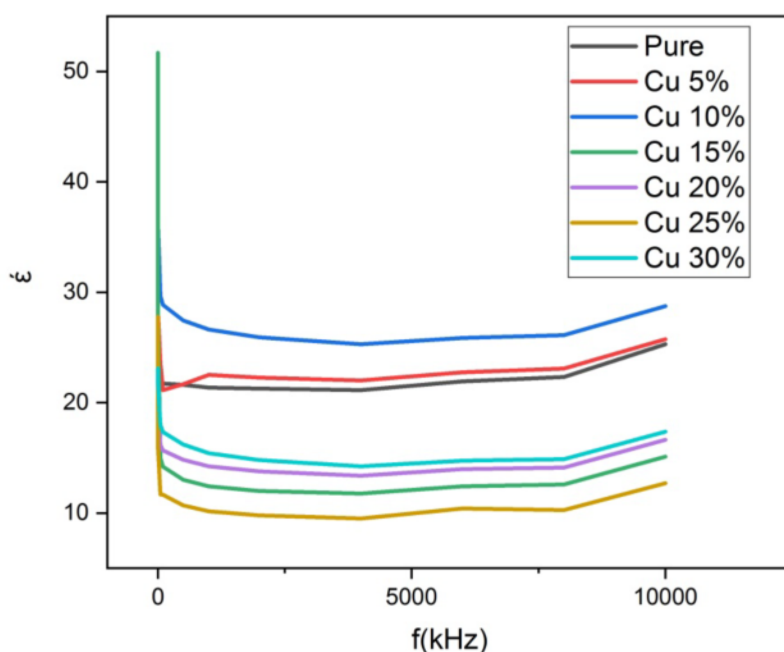
جدول ۵ پارامترهای مغناطیسی نانوساختارهای $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مختلف مس.

ماده بر اساس مقادیر مختلف	مقدار آلایش	H_c (O_e)	M_r(emu/g)	M_s(emu/g)
$BiFeO_3$	۰/۰	۱۶۹/۲۷	۰/۰۴	۰/۲۰
$BiFe_{0.95}Cu_{0.05}O_3$	۰/۰۵	۲۰۵/۰۳	۰/۰۷	۰/۲۴
$BiFe_{0.90}Cu_{0.10}O_3$	۰/۱۰	۲۴۲/۴۱	۰/۱۰	۰/۳۰
$BiFe_{0.85}Cu_{0.15}O_3$	۰/۱۵	۱۳۹/۶۲	۰/۲۷	۰/۸۸
$BiFe_{0.80}Cu_{0.20}O_3$	۰/۲۰	۷۲/۹۷	۰/۲۲	۰/۹۸
$BiFe_{0.75}Cu_{0.25}O_3$	۰/۲۵	۳۰۳/۱۵	۰/۳۹	۰/۹۶
$BiFe_{0.70}Cu_{0.30}O_3$	۰/۳۰	۱۳۰/۲۷	۰/۲۷	۰/۷۹

در اینجا c، d، A و ε_0 به ترتیب، ظرفیت خازن نمونه بر حسب فاراد، ضخامت قرص بر حسب متر، مساحت سطح مقطع قرص بر حسب متر مربع و ثابت دی‌الکتریک خلا هستند. همچنین δ زاویه اتلاف، f بسامد بر حسب هرتز هستند. یکای اتلاف دی‌الکتریک $(\Omega.F.Hz)^{-1}$ و یکای رسانندگی $(\Omega.m)^{-1}$ است.

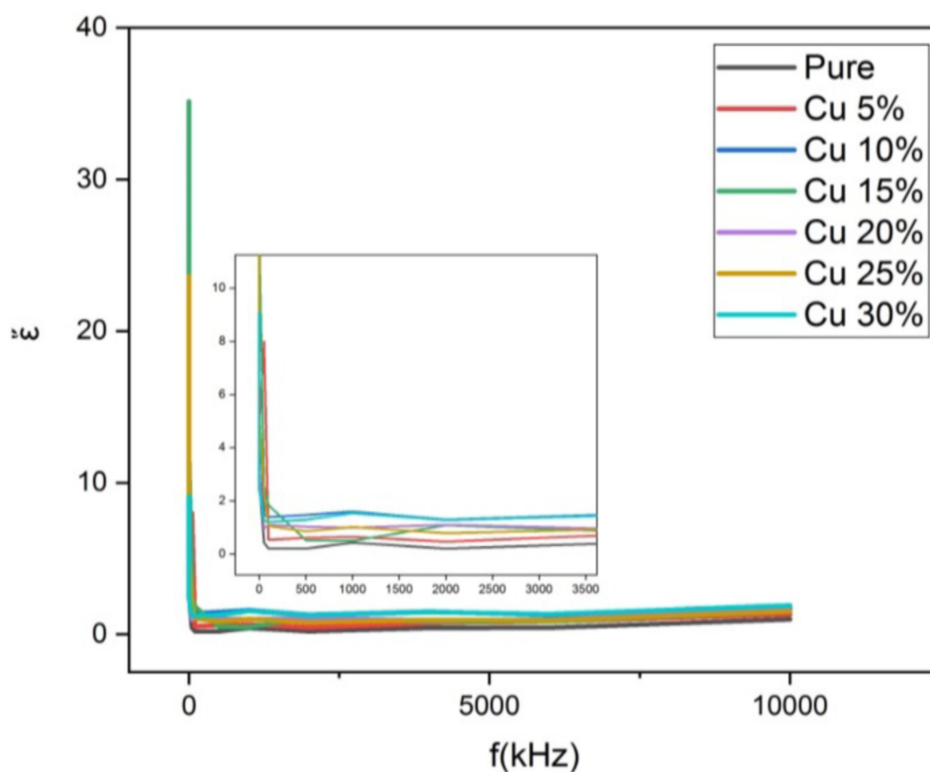
شکل‌های ۶ و ۷ نمودار ثابت دی‌الکتریک و اتلاف دی-الکتریک نسبت به بسامد را برای نمونه‌های با yهای مختلف نشان می‌دهند. با افزایش بسامد، ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهومی کاهش می‌یابند که نشان‌دهندهٔ رفتار طبیعی دی-الکتریک در فریت بیسموت است و می‌توان این امر را با مدل ماکسول – واگنر و کوپ توجیه کرد. بر پایه این مدل ، مواد دی‌الکتریک با ساختار ناهمگن را می‌توان شامل دانه‌هایی با رسانش الکتریکی خوب که با لایه‌های نازک مقاومتی (مرزدانه‌ها) زیادی از هم جدا شده‌اند در نظر گرفت. با اعمال ولتاژ بر نمونه، به‌طور عمده عبور از میان مرزدانه‌ها کاهش یافته و یک قطبش بار فضایی در مرزدانه‌ها ایجاد می‌شود. قطبش بار فضایی با بارهای آزاد موجود در مرزدانه‌ها رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها را کنترل می‌کند. بر پایه نظریه کوپ، ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین از مرزدانه‌ها ناشی می‌شود که به‌علت مقاومت الکتریکی بالا در مرزدانه‌ها، دارای مقادیر بالایی است و ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای بالا از دانه‌ها ناشی می‌شود که به‌علت مقاومت الکتریکی پایین در دانه‌ها، دارای مقادیر پایینی است [۲۷، ۲۸]. براساس شکل‌های ۶ و ۷، کمیت‌های $\acute{\varepsilon}$ و $\ddot{\varepsilon}$ برای همه نمونه‌ها با افزایش بسامد به‌سرعت کاهش می‌یابند، و زیر یک بسامد معین، به یک مقدار ثابت می‌رسند.

شکل ۸ تغییرات رسانندگی الکتریکی (σ_{ac}) نسبت به بسامد نمونه‌های ساخته شده با yهای مختلف نشان می‌دهند. دیده می‌شود که با افزایش بسامد، رسانندگی افزایش می‌یابد این بر اساس مدل‌های ماکسول – واگنر و کوپ قابل توضیح است [۲۹-۳۱]. همچنین برپایه شکل ۶، با افزایش مقدار مس ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها کاهش یافته است. علت این امر بهبود رسانندگی نمونه‌هاست که این افزایش رسانندگی در نمودار شکل ۸ مشهود است که در مقایسه با کارهای مشابه این افزایش رسانندگی در نمودار شکل ۸ مشهود است که در مقایسه با کارهای مشابه بهبود یافته است [۱۶].

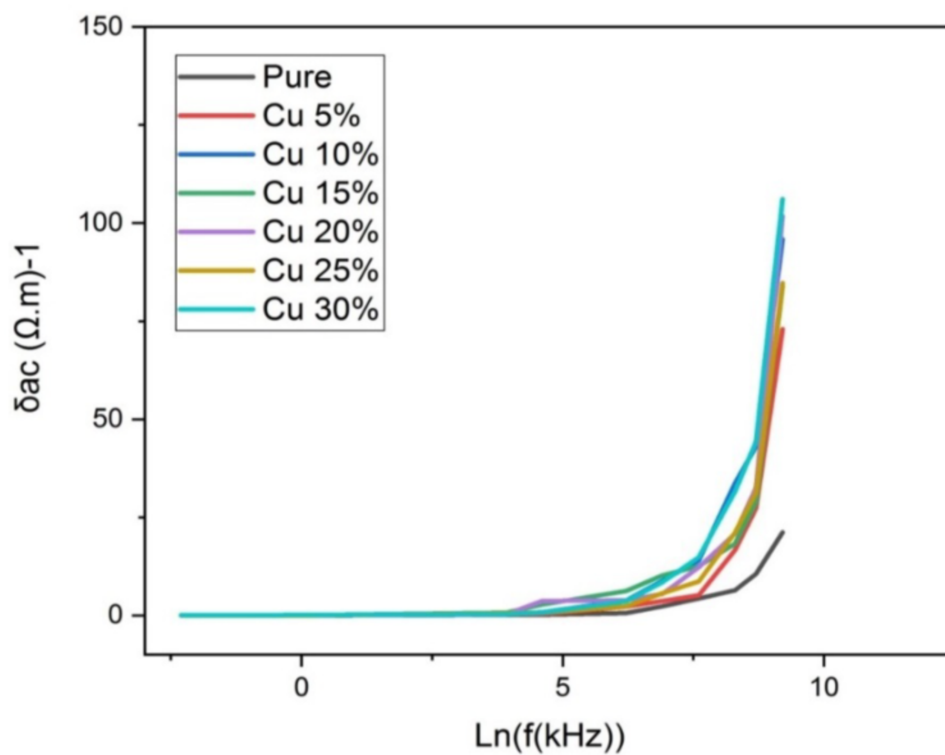


شکل۶ نمودار تغییرات بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک ترکیب $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ آلاییده با درصدهای مختلف مس با بسامد.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.2.13.6]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.2.393]



شکل ۷ نمودار تغییرات بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک ترکیب $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ آلاییده با درصدهای مختلف مس با بسامد.



شکل ۸ نمودار رسانندگی (σ_{ac}) ترکیب $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ آلاییده با درصدهای مختلف مس نسبت به بسامد.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.2.13.6]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.2.393]

برداشت

در این پژوهشی، نخست نانوذرات فریت‌بیسموت ($BiFeO_3$) با دمای پخت $^{\circ}C$ ۶۵۰ و زمان پخت ۶۰ دقیقه به روش سل ـ ژل تهیه شدند. سپس نمونه‌های آلاییده با مس $BiFe_{1-y}Cu_yO_3$ با مقادیر مس ۰/۳۰ و ۰/۲۵، ۰/۲۰، ۰/۱۵، ۰/۱۰، ۰/۰۵، ۰/۰ = y در همین دما و زمان پخت ساخته شدند. بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها نشان داد که با افزودن Cu، درصد فاز Bi_2O_3 افزایش یافته به‌طوری که شدت قله اصلی فاز فریت- بیسموت کم و قله فاز ثانویه Bi_2O_3 بیشتر شده است با افزودن بیشتر مس، فازهای Bi_2CuO_4 و $Bi_2Fe_4O_9$ دیده شدند. همچنین با افزایش مقدار Cu، شدت قله‌ها کمتر، پهن‌شدگی آن‌ها بیشتر و متوسط اندازه نانوبلورک‌ها با آلایش مس کاهش یافته است. مشخصه‌یابی مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که با افزایش Cu، ویژگی مغناطیسی نمونه‌ها بهبود یافته است، به- طوری‌که نمونه‌ها در میدان مغناطیسی O_e ۱۲۰۰۰ به اشباع رسیدند. ثابت دی‌الکتریک حقیقی و موهومی نمونه‌ها با افزایش بسامد کاهش می‌یابد که نشان‌دهندهٔ رفتار طبیعی دی‌الکتریک در فریت بیسموت است. همچنین با افزایش بسامد، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها افزایش می‌یابد، این تغییرات بر اساس مدل- های ماکسول – واگنر و کوپ قابل توضیح هستند. از بررسی- های انجام شده بر نانوذرات آلاییده با مس مشخص گردید که نمونه‌ی آلایش یافته با مقدار مس ۰/۲۰ = y نسبت به سایر نمونه‌ها مطلوب‌تر است.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه شهید چمران اهواز برای حمایت از این پژوهش با پژوهانه به شماره SCU.SP1401.130 قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] Picozzi S., Ederer C., "*First principles studies of multiferroic materials*", Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 303201, (2009).

[2] Kubel F., Schmid H., "*Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite $BiFeO_3$*", J. Acta. Cryst., B46, 698-702, (1990).

[3] Fiebig M., "*Revival of the magnetoelectric effect*", Journal of Physics D: Applied Physics, 38, R123 (2005).

[4] Landau L. D., Lífshíts E. M., Pitaevskii L., "*Electrodynamics of continuous media*", Pergamon Press Oxford, 8, (1984).

[5] Schmid H., "*Multi-ferroic magnetoelectrics*," Ferro, 162, 317-338, (1994).

[6] Park T. J., Georgia C., Viescas A. J., Moodenbough A. R., Wong S. S., "*Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic $BiFeO_3$ Nanoparticles*," Nano Letters, 7, 766-722, (2007).

[7] Wang J., Neaton J. B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S. B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D. G., Waghmare U. V., Spaldin N. A., Rabe K. Wuttig M., Ramesh M. R., "*Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures*," Mag. Sci., 299, 1719-1722, (2003).

[8] Li C., Soh K. C. K., Wu P., "*Formability of ABO_3 Perovskites*," Journal of Alloys Compound, 372, 40-48, (2004).

[9] Das R., Sarkar T., Mandal K., "*Multiferroic properties of Ba^{2+} and Gd^{3+} co-doped bismuth ferrite: magnetic, ferroelectric and impadence spectroscopic analysis*," journal of Applied Physics, 45, 1-10, (2012).

[10] Xi, X.J., Wang, S.Y., Liu, W.F., Wang, H.J., Guo, F., Wang, X., Gao, J. and Li, D.J., "*Modulation of electric conduction in La–Mg co-doped multiferroic $BiFeO_3$ ceramics*", Journal of Alloys and Compounds, 603, pp.224-229, (2014).

[11] Mousavi Ghahfarokhi S. E. , Rahimi Larki M. , Kazeminezhad I. __, "*Investigation of the Structural, Magnetic, Dielectric, and Optical Properties of Mn and Co-Doped $BiFeO_3$ ($Bi1-x$ Co x $Fe_{0.8}$ $Mn_{0.2}$ O_3) Nanoparticles*," IEEE Transactions on Magnetics, 56, (2020).

[12] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Ghanbari L., Kazeminezhad I., "*Synthesizing $Bi_{1-x}Co_xFe_{1-y}Zn_yO_3$ nanoparticles and investigating their structural, optical and photocatalytic properties*", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 34, 469–478, (2021).

[13] Wang D., Wang M., Liu F., Cui Y., Zhao Q., Sun H., Jin H., Cao M, "*Sol–gel synthesis of Nd-doped $BiFeO_3$ multiferroic and its characterization*", Ceramics International, 41, 8768-8772, (2015).

[14] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Helfi Kh., Zargar Shoushtari M., "*Synthesis of the Single-Phase Bismuth Ferrite ($BiFeO_3$) Nanoparticle and Investigation of Their Structural, Magnetic, Optical and Photocatalytic Properties*", Advanced Journal of Chemistry-Section, A, 5, 45-58, (2022).

[15] Muneeswaran M. , Jegatheesan P. , Giridharan N. V. , "*Synthesis of nanosized $BiFeO_3$ powders by co-precipitation*", J. Exp. Nanosci., 8, 341-346, (2013).

[16] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Larki M. R., Kazeminezhad I., "*The Effect of Mn doped on the Structural, Magnetic, Dielectric and Optical Properties of BismuthFerrite ($BiFe_{1-x}Mn_xO_3$) Nanoparticles,*" Vacuum 173, 109143-109152, (2020).

[17] Mousavi Ghahfarokhi S. E. , Rahimi Larki M. , Kazeminezhad I. _, " *The effect of doping of Mn on structural and magnetic properties of the strontium hexaferrite nanoparticels*," ,Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 27, 245-254, (2018).

[18] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Ahmadi M., Kazeminezhad I., "*Effects of Bi^{3+} substitution on structural, microstructure and magnetic properties of Cobalt ferrite ($CoFe_{2-x}Bi_xO_4$,) nanoparticles*", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32, 3251–3263, (2019).

[19] Mousavi Ghahfarokhi S. E. , Rahimi Larki M. , Kazeminezhad I. , "*The influence of sintering temperature on structural and optical properties of bismuth ferrite ($BiFeO_3$)*", *Journal of Research on Many body Systems*, 9, 179-190, (2019).

[20] Lotey G.S., Verma N.K., "*Multiferroism in rare earth metals-doped $BiFeO_3$ nanowires*", Superlattices and Microstructures, 60, 60-66, (2013).

[21] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Mohammadzadeh Shobegar E., Zargar Shoushtari M.," *Effects of sintering temperature on structural, morphological and magnetic properties of strontium ferrite nanoparticles*", Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32, 1067-1076, (2019).

[22] Sosnowska I., Neumaier T. P., Steichele E., "*Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite*", Phys. C 15, 4835, (1982).

[23] Chen G. M., Fang L.W., Ping W., Hong Z., Ling X.X., Yu W.S. Hui R.G.," *Enhanced Magnetic and Dielectric Properties in Low-Content Tb-Doped $BiFeO_3$ Nanoparticles*." Chinese Physics Letters, 32, 066101, (2015).

[24] Lee, S., Ratcliff, W., Cheong, S. W., & Kiryukhin, V., "*Electric field control of the magnetic state in Bi Fe O_3 single crystals*", Applied Physics Letters, 92, 192906, (2008).

[25] Bellakki M. B., Manivannan V., "Citrate-gel synthesis and characterization of yttrium-doped multiferroic $BiFeO_3$, J. Sol-Gel. Sci.Technol., 53, 184-192, (2010).

[26] Mousavi Ghahfarokhi S. E., Alirezaei Varnosfaderani N., Zargar Shoushtari M., "*The role of Pb and annealing temperature on the structural, magnetic, optical and dielectric properties of W-type hexaferrite nanostructures*", Ceramics International, 44, 17592–17601, (2018).

[27] Chauhan C.C., Jotania R.B., "*Microstructural, thermal, magnetic and dielectric properties of cobalt doped barium calcium hexaferrite prepared by a sol-gel route*", International Journal of Advanced Engineering Technology, 135-139, (2012).

[28] Durai, S. V., Kumar, E., Muthuraj, D., &Jothy, V. B., "*Investigation on Electrical and Structural Properties of Manganese Dioxide Nanoparticles,*" Journal of Nano-and Electronic Physics, 12, (03011-03016, (2020).

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.2.13.6]

[DOI: 10.61186/ijcm.31.2.393]

[29] Shokrollahi H., "*Magnetic, electrical and structural characterization of* $BiFeO_3$ *nanoparticles synthesized by co-precipitation*," Powder Technology, 235, 953-956, (2013).
[30] Mathe, V. L., Patankar, K. K., "*Studies on Structural, Dielectric and Electrical Properties of* $Dy_xBi_{1-x}FeO_3$ *Solid Solutions*," Material Science, 42, 136-142, (2007).
[31] Sarkar K., Mukherjee S., Mukherjee S., "*Structural, electrical and magnetic behavior of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route*", Processing and Application of Ceramics, 9, 53-60, (2015).